

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

⑪ N° de publication :  
 (A utiliser que pour  
 le classement et les  
 commandes de reproduction.)

**2.050.251**

⑯ N° d'enregistrement national :  
 (A utiliser pour les paiements d'annuités,  
 les demandes de copies officielles et toutes  
 autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

**69.23249**

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

### 1<sup>re</sup> PUBLICATION

② Date de dépôt ..... 8 juillet 1969, à 10 h 15 mn.

④ Date de la mise à la disposition du  
 public de la demande ..... B.O.P.I. - à Listes à n° 13 du 2-4-1971.

⑤ Classification internationale (Int. Cl.) .... C 08 g 20/00/B 01 d 13/00.

⑦ Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET  
 LUBRIFIANTS, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92-Rueil-Malmaison.

Mandataire :

⑧ Polymides sulfonés utilisables comme échangeurs de cations, leurs procédés  
 de préparation.

⑨ Inventeur(s) : Michelle Scuvier, Robert Salle et Bernard Sillion.

⑩ Priorité conventionnelle :

69 23249

2050251

La présente invention a pour objet :

“ de nouveaux polymères et copolymères hétérocycliques contenant dans leur chaîne des cycles et des groupements sulfonylques

5 - des polyamides acides précurseurs de ces polymères  
 - des polyamides esters précurseurs de ces polymères  
 - des procédés de préparation de ces divers polymères  
 - l'utilisation de ces polymères sous forme de filts ou de vernis électrodialytiques.

10 Les polymères définitifs de l'invention peuvent être représentés par la formule générale suivante :



Dans cette formule, R est un radical organique tétravalent, Ar est un radical organique divalent porteur d'au moins un groupement sulfonylique, Ar' est un radical organique divalent, x est un nombre entier compris entre 1 et 4, n est un nombre entier positif et z est un nombre entier positif ou nul.

- Le radical organique tétravalent R possède au moins deux atomes de carbone, par exemple de 2 à 24. Il peut être aliphatique, linéaire ou ramifié, alicyclique, aromatique hétérocyclique ou homocyclique. Lorsque R est aromatique ou alicyclique, ses valences doivent être groupées deux à deux en position soit ortho soit péri. Le radical aromatique peut être formé soit d'un seul cycle, soit de plusieurs cycles (par exemple de 2 à 6), qui peuvent être soit accolés, soit reliés entre eux. Dans ce cas, la liaison entre les divers cycles peut être une simple liaison entre les atomes de carbone des noyaux aromatiques ; elle peut également être faite soit par un groupe alcoylique ou haloalcoylique, soit par un atome de soufre ou d'oxygène, soit encore par un groupement tel que :

30 - NH - , - CO - , - CH - , - SO - , - SO<sub>2</sub> - , - O - NR<sub>2</sub> - , - COO - ,  
 OR,  
 - N = N - , - N = N - , - Si - , - P - , - O - P - O , R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>  
 R<sub>3</sub> R<sub>3</sub> R<sub>3</sub>  
 O O O

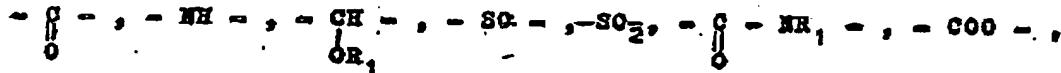
69 23249

2

2050251

étant soit des atomes d'hydrogène soit des restes d'hydrocarbures et R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> étant un reste monoéquivalent d'hydrocarbure.

- Le radical Ar est un radical organique divalent, aromatique homocyclique ou hétérocyclique, porteur d'au moins un groupe sulfo-  
nique. Ar peut être formé d'un ou plusieurs cycles, accolés ou reliés entre eux. Ces deux valences du radical peuvent se trouver soit sur le même cycle, à l'exclusion de la position ortho, soit sur des cycles différents. Les groupes sulfonyques peuvent être soit sur le même cycle, soit sur différents cycles, et leur position vis à vis 10 des valences du radical peut être quelconque. Les divers cycles peuvent être reliés entre eux par des liaisons carbone-carbone, des groupes alkoylènes, alkenylènes et haloalkoylènes, par de l'oxygène ou du soufre, ou par un groupe tel que :



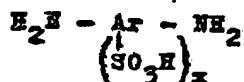
15 - NH - CO - NH - . où R<sub>1</sub> est de l'hydrogène ou un reste hydrocarbo-  
né.

- Le radical Ar<sup>1</sup> est un radical organique divalent, aliphatic, alicyclique ou aromatique homocyclique ou hétérocyclique. Le radical Ar<sup>1</sup> peut, lorsqu'il est aromatique ou alicyclique, être formé d'un ou plusieurs cycles, soit accolés, soit reliés entre eux. Les deux valences du radical peuvent se trouver sur le même cycle, à condition de ne pas être sur deux carbones voisins, ou être situées sur des cycles différents. Les différents cycles peuvent être reliés entre eux par les mêmes types de liaisons que ceux indiqués 25 ci-dessus dans le cas du radical Ar.

- Les polymères de la présente invention peuvent être préparés par des procédés consistant à faire réagir :

- au moins une diamine aromatique biprimaire, portante d'un ou plusieurs groupements sulfonyques, de formule:

30



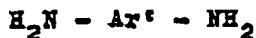
où Ar et x ont les mêmes significations qu'explicité ci-dessus, ou un mélange d'au moins une diamine sulfonyque ainsi définie avec une ou plusieurs diamines biprimaires non sulfonyques, aliphaticques,

69 23249

3

2050251

alicycliques ou aromatiques, de formule:



où  $Ar'$  a la même signification qu'expliqué ci-dessus, le pourcentage des diamines sulfoniques dans le mélange des diamines pouvant 5 être compris entre 1 et 100, avec au moins :

- un dianhydride d'acide tétracarboxylique de formule:



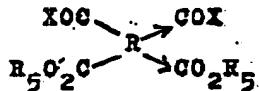
où R est un radical organique tétravalent défini ci-dessus

- ou un tétraester d'acide tétracarboxylique de formule :



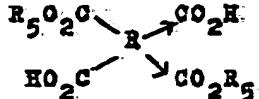
où les flèches indiquent une isométrie possible, R un radical organique tétravalent défini ci-dessus,  $R_5$  et  $R_6$  peuvent être différents ou identiques et sont des radicaux hydrocarbonés contenant de préférence de 1 à 13 atomes de carbone comme, par exemple, des alcoyles 15 inférieurs, ou des aryles.

- ou un dihaloformylester de formule :



où R est un radical tétravalent défini ci-dessus,  $R_5$  un radical monovalent défini ci-dessus, X est un halogène, et où les flèches 20 désignent une possible isométrie.

- ou un diacide diester de formule :



où R et  $R_5$  sont des radicaux définis plus haut et où les flèches indiquent une isométrie possible.

25 On peut, suivant ces procédés, obtenir soit directement les polymères de l'invention, soit des polymères intermédiaires qui seront transformés ultérieurement en polymères définitifs.

69 23249

4

2050251

- Parmi les diamines aromatiques biprimaires utilisables dans le cadre de l'invention, l'une au moins doit posséder au moins un groupement sulfonique. On peut citer, à titre d'exemple de ces dernières : l'acide diamino-2,4 benzène sulfonique, l'acide diamino-2,5 benzène sulfonique, l'acide diamino-3,5 chloro-4 benzène sulfonique, l'acide diamino-3,5 phénylamino-4 benzène sulfonique, l'acide diamino-2,5 méthoxy-4 benzène sulfonique, l'acide diamino-3,5 p-toluène sulfonique, l'acide diamino-3,5 o-toluène sulfonique, l'acide diamino-4,6 benzène disulfonique-1,3, l'acide diamino-2,5 benzène disulfonique-1,3, l'acide diamino-4,8 naphtalène disulfonique-2,6, l'acide diamino-3,6 naphtalène disulfonique-2,7, l'acide diamino-4,5 naphtalène disulfonique-2,7, l'acide diamino-1,7 naphtalène sulfonique-5, l'acide diamino-1,4 naphtalène sulfonique-2, l'acide diamino-5,8 naphtalène sulfonique-2, l'acide diamino-1,4 anthraquinone sulfonique-2, l'acide diamino-4,4' biphenyle sulfonique-3, l'acide diamino-4,4' biphenyle disulfonique-3,3', l'acide diamino-4,4' diméthyl-5,5' biphenyle disulfonique-2,2', l'acide diamino-4,4' diméthoxy-5,5' biphenyle disulfonique-2,2', l'acide diamino-4,4' biphenyle disulfonique-2,2', l'acide diamino-4,4' diphenyléther disulfonique-2,2', l'acide diamino-4,4' diphenyléther sulfonique-2, l'acide diamino-4,4' diphenylsulfure disulfonique-2,2', l'acide diamino-4,4' diphenyléthane disulfonique-2,2', l'acide diamino-4,4' diphenylamine sulfonique-2, l'acide diamino-4,4' diphenylamine sulfonique-3, l'acide diamino-4,4' méthyl-2' diphenylamine sulfonique-2, l'acide diamino-3',4 méthyl-4' diphenylamino sulfonique-2, l'acide diamino-4,4' stilbène disulfonique-2,2', l'acide amino-2(*m*-amino-benzamide)-5 benzène sulfonique, l'acide amino-3(*m*-aminobenzamide)-5 p-toluène sulfonique, l'acide (diamino-2,4 p-phenoxy)-6 naphtalène sulfonique-2, l'acide uréylènebis-(amino-2 méthoxy-4)-5,5' benzène sulfonique, l'acide uréylènebis(amino-2)benzène sulfonique, l'acide uréylènebis[(*p*-aminobenzamide)-2]-5,5' benzène sulfonique, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

- Parmi les diamines biprimaires que l'on peut utiliser en mélange avec les diamines sulfoniques lorsque l'on souhaite préparer un copolymère, on peut citer à titre d'exemples : la *m*-phénylène diamine, la *p*-phénylène diamine, la bensidine, le diamino-4,4' diphenyl méthane, le diamino-4,4' diphenyléther, le diamino-4,4' diphenyl propane, le diamino-4,4' diphenyl sulfure,

69 23249

5

2050251

la diamino-4,4' diphényl sulfone, la diamino-4,4' diphénylamine, le diamino-1,5 naphtalène, le diamino-3,3' benzanilide, le diamino-3,4 benzanilide, le diamino-4,4' benzanilide, la diamino-2,6 pyridine, la diamino-3,5 pyridine, l'hexaméthylène diamine, l'haptaméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la nonaméthylène diamine, la diamino-propyl tétraméthylène diamine, le diamino-2,11 dodécane, le diamino-1,4 cyclohexane, etc ... .

- Parmi les dérivés d'acides tétracarboxyliques que l'on peut utiliser dans le cadre de l'invention, on peut citer les dianhydrides des acides suivants :

l'acide pyromellitique, l'acide phényl-3 pyromellitique, l'acide diphényl-3,6 pyromellitique, l'acide benzoyl-3 pyromellitique, l'acide trifluorométhyl-3 pyromellitique, le tétracarboxy-1,2,5,6 naphtalène, le tétracarboxy-2,3,6,7 naphtalène, le tétracarboxy-1,15 2,4,5 naphtalène, le tétracarboxy-1,4,5,8 naphtalène, le tétracarboxy-1,4,5,8 térahydronsphtalène, le tétracarboxy-1,4,5,8 dichloro-2,6 naphtalène, le tétracarboxy-1,2,3,4 benzène, le tétracarboxy-3,3',4,4' diphényle, le tétracarboxy-2,2',3,3' diphényle, le tétracarboxy-3,3,9,10 parylène, le bis-(dicarboxy-3,4 phényle)2,2 propane, 20 le bis-(dicarboxy-2,3 phényle)-2,2 propane, le bis-(dicarboxy-2,3 phényle)-1,1 éthane, le bis-(dicarboxy-3,4 phényle)-1,1 éthane, le bis-(dicarboxy-2,3 phényle) méthane, le bis-(dicarboxy-3,4 phényle) méthane, le bis-(dicarboxy-3,4 phényle) éther, le bis-(dicarboxy-3,4 phényle) sulfure, la bis-(dicarboxy-3,4 phényle) sulfone, la tétracarboxy-2,2',3,3' benzophénone, la tétracarboxy-2,3,3',4' benzophénone, la tétracarboxy-3,3',4,4' benzophénone, le tétracarboxy-3,3',4,4' benzhydrol, le tétracarboxy-1,8,9,10 phénanthrène, la tétracarboxy-2,3,5,6 pyrazine, le tétracarboxy-2,3,4,5 thiophène, l'acide éthylène tétracarboxylique, la tétracarboxy-2,3,4,5 pyrrolidine, l'acide cyclopentane tétracarboxylique-1,2,3,4, l'acide butane tétracarboxylique, le tétracarboxy-3,3',4,4' azobenzène, le tétracarboxy-3,3',4,4' azoxybenzène, le bis-trimellitate d'éthylène, le bis-(dicarboxy-3,4 benzoyl)-N,N' diphényl-N,N' p-phénylénediamine, l'acide diméthyl-1,4 diphényl-7,8 bicyclo-2,2,2)octène-7 tétracarboxylique-2,3,5,6, l'acide tétrachloro-1,4,7,8 bicyclo(2,2,2)octane-7 tétracarboxylique-2,3,5,6, l'acide diphényl-7,8 bicyclo(2,2,2)octène-7 tétracarboxylique-2,3,5,6 l'acide diméthyl-1,8 bicyclo(2,2,2)octane-7 tétracarboxylique-2,3,5,6, le bis-trimellitate de

69 23249

6

2050251

5 p-phénylène, le bis-trimellitate de néopentyle, le bis-(dicarboxy-3,4 phényl)-2,2 hexafluoropropane, le bis-(dicarboxy-3,4 benzoyl)-1,3 benzène, le bis-(dicarboxy-3,4 benzoyl)-1,4 benzène, le bis-(dicarboxy-3,4 benzoyl)-1,3 benzène, le bis-(dicarboxy-3,4 benzoyl)-4,4' diphenyléther, le bis-(dicarboxy-3,4 benzoyl)-1,3 benzène, le bis-(dicarboxy-3,4 phényl) diphenylsilane, le tétracarboxy-3,3',4,4' benzanilide, le bis-(dicarboxy-3,4 phényl) difluorométhane; le bis-(dicarboxy-3,4 phényle) diméthylsilane, la bis-(dicarboxy-3,4 phényle)-N,N' urée, le bis-(dicarboxy-3,4 phényle)-N,N' thiourée, 1-isophthalate de bis-(dicarboxy-3,4 phényle), le bis-(dicarboxy-3,4 phényle)-N,N' isophthalamide, le bis-(dicarboxy-3,4 phényle)-N,N' téraphthalamide, le bis-(dicarboxy-3,4 phényle-N carbamoyl)-4,4' diphenyléther, le bis-(dicarboxy-3,4 phényle)-1,3 benzène, le bis-(dicarboxy-3,4 phényle)-1,4 benzène, l'acide nadique, l'acide tétrahydrofurane tétracarboxylique-2,3,4,5.

On citera aussi les diacides diesters d'alcyle et d'aryle, les tétraesters d'alcyle et d'aryle, les di-haloformyldiesters d'alcyle et d'aryle, les esters étant par exemple les esters de méthyle, d'éthyle, d'isopropyle, de n-butyle, de t-butyle, de néopentyle, de n-dodécyle, de phényle, de m-tolyle, d'o-tolyle, de p-tolyle, de xylyle dérivés des anhydrides et acides précédents.

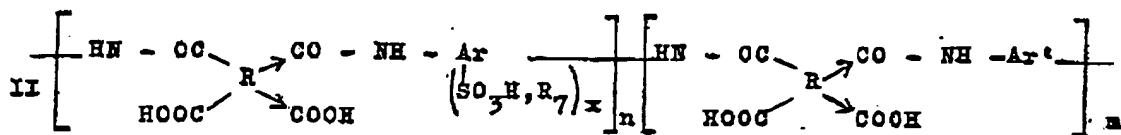
Le procédé préférentiel de préparation des polymères de l'invention consiste à faire réagir des quantités sensiblement équimoléculaires d'au moins un dianhydride d'acide tétracarboxylique avec au moins une diamine aromatique. L'une au moins de ces diamines doit porter au moins un groupement sulfonique qui peut se trouver soit sous forme d'acide sulfonique libre, soit sous forme de sel d'amino tertiaire.

La polycondensation est conduite en solution dans un solvant polaire anhydre, en maintenant la température du milieu réactionnel à une valeur inférieure à 60°C, et de préférence entre 0 et 40°C. On obtient dans ces conditions un acide polyamique sulfoné qui reste en solution dans le milieu. Il répond à la formule générale 35 II :

69 23249

7

2050251



où les flèches indiquent une possibilité d'isomérisation, R, Ar et Ar' sont des radicaux correspondant aux définitions données ci-dessus, x, n et m sont des nombres définis ci-dessus, et R<sub>7</sub> est soit nul, soit une amine tertiaire telle que, par exemple : pyridine, triéthylamine, quinoléine, isoquinoléine, triéthylène diamine, lutidine, collidine, la N-diméthylaniline, la N-diéthylaniline, la tri n-butylamine, la N-éthyl pipéridine, etc ... .

Les solvants utilisables pour ce mode de préparation sont ceux qui sont inertes vis à vis des réactifs et qui sont susceptibles de dissoudre au moins l'un d'entre eux. Les solvants préférés sont du type aprotique polaire tels que, par exemple, le diméthylformamide, le diméthylacétamide, la N-méthyl pyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, le N-méthylformamide, l'hexaméthylformamide, etc ... .

On peut dissoudre tout d'abord la diamine sulfonique dans le solvant, sous atmosphère inerte, puis ajouter peu à peu le dianhydride par petites quantités à la solution agitée, de façon que la température du milieu ne dépasse pas 40°C.

Si la diamine à groupes sulfoniques libres ne possède pas une solubilité suffisante, on peut augmenter fortement cette solubilité en préparant les sels d'amine tertiaire des groupes sulfoniques de la diamine. Ces sels peuvent être préparés à part, isolés, puis utilisés dans la polycondensation, mais on peut aussi préparer "in situ" en ajoutant au solvant polaire des quantités stoechiométriques d'amine tertiaire. Ces amines peuvent être choisies parmi celles citées ci-dessus comme exemples de R<sub>7</sub>. On peut également faire un mélange des deux réactifs en poudre, puis ajouter par petites parties ce mélange au solvant de la réaction.

L'acide polyamique reste en solution dans le solvant, en accroissant de façon notable la viscosité du milieu, si elle devient trop importante, on peut sans inconvénient, ajouter du solvant. Les concentrations généralement utilisées variant entre 5 et 30 % de constitutants solides dans le mélange.

69 23249

8

2050251

- Les acides polyamiques sulfoniques II peuvent être isolés par addition au mélange réactionnel d'un excès de non solvant, tel que l'éther éthylique, l'acétone, le méthanol, l'éthanol, etc ... . Ils peuvent également être obtenus par évaporation du solvant à température assez basse, de préférence inférieure à 60° C.

Ces acides polyamiques sulfonés présentent un degré de polymérisation assez grand pour que leur viscosité inhérente, mesurée à 30° C pour une concentration de 0,5 % dans un solvant tel que le diméthyl-acétamide, soit supérieure à 0,1 dl/g et de préférence comprise entre 0,3 et 5 dl/g.

- La conversion des acides polyamiques sulfoniques II en polymères définitifs I peut être réalisée de plusieurs façons :

- un premier procédé consiste à chauffer ces acides polyamiques à des températures supérieures à 80° C, de préférence comprise entre 100 et 300° C. Au cours de ce chauffage, il se produit une cyclodéhydratation qui transforme les acides polyamiques en hétérocycles polyimides. Ce chauffage a également pour effet de régénérer les groupes acides sulfoniques libres à partir de leurs sels d'aminés tertiaires.

20 - Un autre procédé de conversion est le traitement de l'acide polyamique sulfonique par un agent de déshydratation chimique. On peut utiliser, pour cet usage, des anhydrides d'acides gras inférieurs, comme l'anhydride acétique ou propionique, ou des anhydrides d'acides aromatiques tels que, par exemple, l'anhydride benzénique, ou encore des anhydrides d'acides carboxyliques possédant un atome d'azote tertiaire, tels que l'anhydride nicotinique par exemple.

Ce traitement a également pour effet de libérer acide sulfonique libre et amine tertiaire de leurs sels, et l'amine tertiaire ainsi libérée permet de catalyser la réaction de déshydratation en polyimides sulfoniques définitifs.

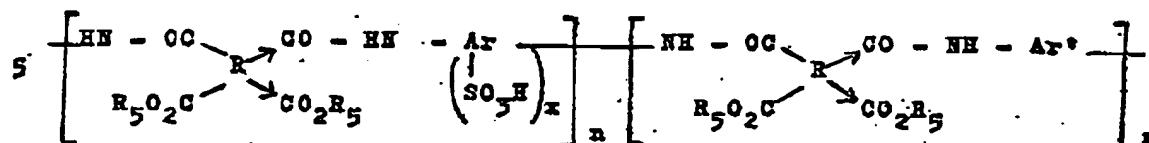
- Un autre procédé de préparation des polymères de l'invention consiste à faire réagir au moins une diamine aromatique porteuse de groupe sulfonique avec au moins un tétraester d'acide tétracarboxylique. La réaction de polycondensation se fait en utilisant de préférence des quantités équimoléculaires des réactifs, en solution

69 23249

9

2050251

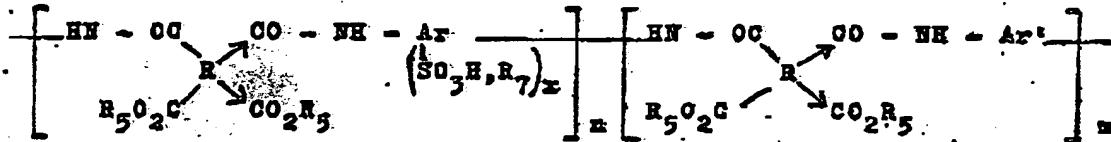
dans des solvants organiques tels que, par exemple, le diméthylformamide, le diméthylacétamide, la N-méthyl pyrrolidone, etc ... . Par chauffage de la solution à des températures comprises de préférence entre 80 et 200° C, on obtient un polymère de structure générale :



où R, R<sub>5</sub>, Ar, Ar', x, m et n ont la même signification que ci-dessus, les flèches indiquent une isométrie possible.

Le passage aux polymères définitifs de l'invention peut se faire par chauffage du polyamide-ester sulfonique à températures comprises entre 200 et 300° C.

— Un autre procédé de préparation de l'invention réside en la préparation d'un polyamide-ester sulfonique en faisant réagir au moins une diamine aromatique porteuse de groupes sulfoniques sur un diester-dihalogénure d'acide. Pour cela, on peut dissoudre la diamine sulfonique dans un des solvants organiques polaires cités précédemment, additionnée ou non d'une amine tertiaire qui permet la scolubilisation du composé diamine sulfonique et la capture de l'hydroxyde formé au cours de la réaction de polycondensation. La réaction est conduite en ajoutant le diester-dihalogénure d'acide à la solution du composé diaminé, en agitant vigoureusement et en maintenant le mélange à une température n'excédant pas 100°C, et comprimée de préférence entre - 15 et + 20°C. On obtient ainsi un polyamide-ester sulfonique de formule générale :



25 où  $R$ ,  $R_5$ ,  $\Delta r$ ,  $\Delta r'$ ,  $R_7$ ,  $x$ ,  $a$  et  $u$  ont les mêmes significations que données plus haut.

On peut également obtenir ces polymères intermédiaires par polymérisation interfaciale, selon les techniques connues.

69 23249

10

2050251

Les polyamides esters sulfoniques ainsi obtenus sont transformés en polyimides sulfoniques définitifs par un traitement thermique qui provoque la cyclisation en imide et régénère les groupes sulfoniques libres de leurs sels d'amines tertiaires. Ce traitement 5 est de préférence effectué à une température comprise entre 100 et 300° C.

- Un autre procédé de préparation des polymères de l'invention consiste à faire réagir la ou les diamines dont une au moins porte le ou les groupements sulfoniques sur au moins un diester diacide 10 d'acide tétracarboxylique défini plus haut. Cette réaction est préférentiellement effectuée en chauffant des quantités sensiblement équimoléculaires des réactifs dans un solvant organique approprié qui pourra être par exemple, le N-méthyl pyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, le diméthylacétamide, le diméthylformamide, les crésols, 15 les chlorophénols, etc ... , la température de la réaction étant supérieure à 80° C et, de préférence, comprise entre 100 et 250° C.

La composition des polymères obtenus par ce procédé est fonction de la température et de la durée de la réaction. On peut être en présence soit de polymères sous leur forme définitive de polyimides sulfoniques, soit de mélanges de polyimides sulfoniques et d'acides polyamiques sulfonés non encore cyclisés. Dans ce cas, un traitement ultérieur, à des températures comprises de préférence entre 150 et 300° C, effectue leur transformation en polymères définitifs de l'invention.

25 - Les polyimides sulfoniques de la présente invention sont généralement infusibles et insolubles dans les solvants organiques. Il est donc préférable d'effectuer la mise en forme en utilisant les polymères intermédiaires, de type polyamide ester sulfonique ou acide polyamique sulfoné, qui présentent soit des températures de fusion peu élevées, soit des solubilités importantes dans des solvants organiques. La transformation en polymères définitifs se fera alors par un des traitements décrits ci-dessus sur l'objet ainsi façonné.

C'est ainsi que les polyimides sulfonés de l'invention peuvent 35 être obtenus sous forme de films, membranes, vernis ou émaux et ce sont sous ces formes qu'ils présentent le plus grand nombre d'appli-

69 23249

11

2050251

cations.

Ces films ou vernis peuvent être obtenus à partir des solutions d'acides polyamiques sulfonés ou de polyesters amides sulfonés, par les procédés classiques de préparation de pellicules. On peut, par 5 exemple, étaler des couches d'épaisseur constante de polymères intermédiaires sur des plaques de verre ou des surfaces métalliques, au moyen de dispositifs appropriés. Le solvant est ensuite évaporé et les pellicules sont soumises au traitement chimique ou thermique qui transforme les polymères intermédiaires en polymères définitifs 10 de l'invention.

Les polyimides sulfonés sont alors obtenus sous forme de films souples et résistants qui sont aisément détachés des plaques de verre, ou sous forme de vernis qui adhèrent parfaitement aux surfaces métalliques.

15 Les polyimides sulfonés de l'invention présentent un intérêt particulier dans le domaine des échangeurs d'ions et de l'électrodialyse. Sous forme de films, ils peuvent être utilisés en électrodialyse comme membranes cationiques permettant par exemple l'épuration de solutions salines ou l'obtention de liquides organiques de 20 haute résistivité.

Sous forme de vernis adhérant aux surfaces métalliques, ils peuvent être utilisés à la cathode comme vernis électrodialytiques, même sous champ électrique intense. Ils permettent ainsi l'obtention de liquides de haute résistivité et l'on peut les utiliser dans 25 de nombreux domaines de l'électronique et de l'électrotechnique.

Les exemples qui suivent sont destinés à mieux illustrer l'invention, mais ils ne peuvent en aucun cas en limiter la portée.

Exemple 1

On prépare, sous atmosphère d'argon, une solution de 27,9 g 30 d'acide diamino-4,4' diphénylamine sulfonique-2 dans 280 g de diméthylacétamide anhydre en présence de 10,1 g de triéthylamine pure. Lorsque la dissolution du sulfonate de triéthylamine est totale, on ajoute par petites quantités à la solution vigoureusement agitée 21,8 g d'anhydride pyromellitique sublimé, en veillant à ce que la

69 23249

12

2050251

température ne dépasse pas 30° C. Vers la fin de l'addition, la viscosité de la solution augmente fortement. On poursuit l'agitation à température ambiante pendant 2 h après la fin de l'addition d'anhydride.

5 Une partie du polymère obtenu est précipitée en portant un peu de la solution dans un excès d'acétone. Le polymère est broyé finement, lavé trois fois à l'acétone, puis à l'éther et séché jusqu'à poids constant à température ambiante. On mesure la viscosité inhérente à 30° C dans le diméthylacétamide de l'acide polyamique ainsi obtenu, pour une concentration de 0,5 % : 2,15 dl/g.

#### Exemple 2

Une partie de la solution préparée suivant l'exemple 1 est déposée en couche mince d'épaisseur constante sur la face finement polie et soigneusement dégraissée d'électrodes métalliques en acier 15 inoxydable. Après évaporation du solvant sous courant d'azote pendant 12 h à température ambiante, les électrodes revêtues sont portées progressivement à 240° C sous vide pendant 4 h. On obtient ainsi des électrodes recouvertes d'un vernis de polyimide sulfonique adhérent d'épaisseur constante, cette épaisseur pouvant atteindre 40  $\mu$ .

La capacité d'échange de ces vernis électrodialytiques est évaluée de la façon suivante : l'électrode revêtue est utilisée comme cathode dans une cellule d'électrodialyse dont l'anode est une électrode métallique sur laquelle est plaquée une membrane échangeuse d'ions anioniques à groupes ammoniums quaternaires sur support de polystyrène. La cellule d'électrodialyse est remplie de nitrobenzène fraîchement distillé. On applique alors progressivement à la cellule une tension continue.

Un vernis du type précédent, de 10  $\mu$  d'épaisseur, a permis 30 d'obtenir une résistivité de  $1,0 \cdot 10^{13}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  pour le nitrobenzène sous un champ électrique de 100 kV/cm. Ce vernis reste adhérent à l'électrode jusqu'à un champ de 250 kV/cm.

#### Exemple 3

Une autre partie de la solution d'acide polyamique sulfoné préparé suivant l'exemple 1 est déposée sur des plaques de verre à

69 23249

13

2050251

l'aide d'un dispositif permettant d'obtenir une épaisseur constante de dépôt. Le solvant est ensuite évaporé par passage d'un courant d'azote à 70° C. Les dernières traces de solvant sont éliminées par chauffage sous vide à 120° C pendant 24h. Les films sont alors portés à 240° C sous vide pendant 6 h. Ces films sont ensuite décollés de la plaque de verre. Ils sont souples et résistants, colorés en brun.

Un film de 30  $\mu$  d'épaisseur a présenté les caractéristiques mécaniques suivantes :

10 - contrainte à la rupture : 8,3 kg/mm<sup>2</sup>  
- allongement à la rupture : 4 %.

On évalue la capacité d'échange de ces membranes électrodialytiques en les utilisant comme membrane cationique ou association avec une membrane anionique de même type que celle de l'exemple 2, les 15 deux membranes étant plaquées sur deux électrodes d'acier inoxydable poli.

En utilisant une membrane de 30  $\mu$  d'épaisseur, la résistivité atteinte par le nitrobenzène sous un champ de 30 kV/cm est de 2.10<sup>12</sup>  $\Omega$ .cm.

20 Exemple 4

On dissout sous atmosphère inserte, 27,9 g d'acide diamino-4,4'-diphénylamine sulfonique-2 dans 330 g de diméthylacétamide anhydre en présence de 1,01 g de triéthylamine. On ajoute peu à peu à la solution 32,2 g de dianhydride de l'acide benzophénonetétracarboxylique, en maintenant la température aux environs de 30° C. On poursuit l'agitation pendant 1 h après l'addition de l'anhydride.

Une partie de la solution est précipitée dans l'acétone, broyée, lavée et séchée à température ambiante. La viscosité inhérente pour une concentration de 0,5 % dans le diméthylacétamide à 30° C est de 30 1,14 dl/g.

Des vernis électrodialytiques sont obtenus suivant la méthode décrite dans l'exemple 2.

Un de ces vernis d'épaisseur 7  $\mu$  utilisé en association avec une membrane anionique de même type que celle de l'exemple 2, a porté 35 t<sub>6</sub> du nitrobenzène à une .....

69 23249

14

2050251

résistivité de  $5 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  sous un champ de 100 kV/cm. Ce vernis adhère à l'électrode jusqu'à un champ de 150 kV/cm.

Des membranes cationiques sont préparées suivant la méthode décrite dans l'exemple 3. Les films sont séchés à  $70^\circ \text{C}$  sous courant d'azote, puis soumis à un chauffage progressif jusqu'à  $240^\circ \text{C}$  sous vide. Cette température est maintenue pendant 4 h. On obtient des films souples, brun clair,

Un film de 35  $\mu$  d'épaisseur a présenté les caractéristiques mécaniques suivantes :

10 - contrainte à la rupture : 11,7 kg/mm<sup>2</sup>  
- allongement à la rupture : 4 %.

En utilisant ce même film de 35  $\mu$  d'épaisseur, dans l'électrodialyseur décrit précédemment, du nitrobenzène a atteint une résistivité de  $1,2 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  sous un champ de 8 kV/cm.

15 Exemple 5

On prépare sous atmosphère inerte, une solution à partir de 18,8 g d'acide diamino-2,5 benzène sulfonique, 10,1 g de triéthylamine et 230 g de diméthylacétamide anhydre. 21,8 g d'anhydride pyromellitique sont ensuite ajoutés lentement à la solution agitée, 20 en refroidissant de façon à ce que la température ne dépasse pas  $30^\circ \text{C}$ . L'acide polyamique sulfoné, isolé de la même façon que dans les exemples précédents, présente une viscosité inhérente de 1,7 dl/g (mesurée à  $30^\circ \text{C}$ , pour une concentration de 0,5 % dans le diméthylacétamide).

25 A partir de cette solution d'acide polyamique on prépare des vernis déposés sur des électrodes suivant le procédé décrit dans l'exemple 2. Dans une expérience effectuée dans des conditions similaires à celles décrites dans les exemples précédents, un de ces vernis, de 20  $\mu$  d'épaisseur, permet d'obtenir du nitrobenzène offrant une résistivité de  $1,5 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  sous un champ de 100 kV/cm. Ce vernis continue à adhérer parfaitement à l'électrode jusqu'à un champ de 150 kV/cm.

Exemple 6

On prépare un acide polyamique sulfoné dans les conditions dé-

69 23249

15

2050251

crites dans l'exemple 1, à partir de 32,2 g d'anhydride benzophénone tétracarboxylique, 18,8 g d'acide diamino-2,5 benzène sulfonique, 10,1 g de triéthylamine et 288 g de N-diméthylacétamide. Après réaction, une partie de la solution est précipitée par addition d'un 5 excès d'acétones. L'acide polyamique sulfoné ainsi isolé présente une viscosité inhérente de 0,63 dl/g, mesurée par une concentration de 0,5 % dans le diméthylacétamide à 30° C.

Une autre partie de la solution est utilisée pour enduire des électrodes en acier inoxydable ; après évaporation du solvant à 10 température ambiante, ces électrodes sont portées progressivement jusqu'à une température de 240° C, sous pression réduite. On obtient ainsi des électrodes recouvertes d'un vernis de polyimide sulfonique adhérant parfaitement bien à la surface métallique. Ces électrodes sont utilisées comme cathodes dans une expérience d'électrolyse conduite de façon similaire à celle décrite dans l'exemple 2.

Une de ces électrodes, recouverte d'un vernis de polymère de 13  $\mu$  d'épaisseur, permet d'obtenir du nitrobenzène présentant une résistivité  $1,0 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  sous un champ de 100 kV/cm.

#### Exemple 7

20 On prépare à l'abri de l'humidité une solution de 18,8 g. d'acide diamino-2,5 benzène sulfonique dans 200 g. de diméthylacétamide et 10,1 g de triéthylamine. On ajoute à cette solution, maintenue à température ambiante, 42,6 g de dianhydride du bis(dicarboxy-3,4 benzoyl)benzène. Vers la fin de l'addition, la viscosité de la solution augmente, et l'on poursuit l'agitation 2 heures après la fin de l'addition du dianhydride.

L'acide polyamique sulfoné obtenu présente une viscosité inhérente de 1,20 dl/g, mesurée à 0,5 % dans le diméthylacétamide à 30° C.

30 Une partie de la solution est étalée sur des plaques de verre, le solvant est évaporé par balayage d'acide à 70° C, puis chauffage sous pression réduite à 70° C. Les plaques recouvertes de films d'acides polyamiques sulfonés sont alors portées progressivement sous un vide de  $10^{-2}$  mm Hg jusqu'à 240° C, puis maintenues à cette température pendant 6 heures. Les films de polyimides sulfoniques sont alors décollés des plaques de verre, ils sont souples, résis-

69 23249

16

2050251

tants, et peuvent être utilisés comme membranes cationiques en électrodialyse.

Une autre partie de la solution sert à préparer des vernis déposés sur des électrodes d'acier suivant la méthode employée dans l'exemple 2. Ces électrodes, utilisées comme cathodes pour l'électrodialyse du nitrobenzène, permettent d'obtenir une résistivité de  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  sous un champ de 4 kV/cm.

#### Exemple 8

A une solution anhydre et vigoureusement agitée de 13,95 g d'acide diaminom-4,4' diphénylamine sulfonique-2 dans 140 g de diméthylacétamide et 5,05 g de triéthylamine, on ajoute peu à peu en maintenant la température au-dessous de 40° C, 21,3 g de dianhydride du bis(dicarboxy-3,4 benzoyl)benzène.

L'acide polyamique sulfonique préparé ainsi a une viscosité inhérente de 1,25 dl/g, mesurée à 30° C pour une concentration de 0,5 % dans le diméthylacétamide.

A partir de la solution d'acide polyamique, on prépare suivant le procédé précédemment décrit des films de polyimides sulfoniques dont les caractéristiques mécaniques sont : contrainte à la rupture : 16,6 kgf/mm<sup>2</sup>, allongement avant rupture : 3 %. Ces films sont utilisables comme membranes cationiques.

On prépare également des électrodes recouvertes de vernis de polyimide sulfonique suivant le procédé décrit dans l'exemple 2. Une de ces électrodes, recouverte d'un vernis de 16  $\mu$  d'épaisseur, est utilisée comme cathode pour l'électrodialyse du nitrobenzène ; elle permet d'obtenir du nitrobenzène présentant une résistivité de  $3,3 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  sous un champ de 100 kV/cm. Le vernis continue d'adhérer parfaitement à l'électrode jusqu'à une valeur du champ de 180 kV/cm.

#### 30 Exemple 9

On prépare une solution de 24,7 g de mélange des hemiesters de méthyle isomères du bis-(dicarboxy-3,4 phénylhydroxyméthylène)-1,3 benzène dans 190 g de N-méthylpyrrolidone, et on y ajoute 13,85 g

69 23249

17

2050251

d'acide diamino-4,4' diphénylamine sulfonique-2. On porte alors le mélange, maintenu sous atmosphère inerte, à 120° C pendant 1 heure. La solution de prépolymère ainsi obtenue sert à revêtir des électrodes métalliques ; après évaporation du solvant, puis chauffage progressif sous vide jusqu'à 250° C, on obtient des vernis de polyimides sulfoniques adhérant parfaitement bien aux surfaces métalliques.

Exemple 10

On prépare une solution à partir de 27,9 g d'acide diamino-4,4' 10 diphénylamine sulfonique-2 et de 20 g de diamino-4,4' diphénylether dans 600 g. de diméthylacétamide, en présence de 7,8 g de pyridine. On ajoute ensuite à cette solution maintenue sous atmosphère inerte et agitée vivement, 44 g d'anhydride pyromellitique, l'addition se faisant par petites quantités, en veillant à ce que la température 15 de la solution n'excède pas 40° C. On obtient ainsi une solution visqueuse d'acide polyamique sulfoné, qu'on peut utiliser pour préparer des films ou des vernis de copolyimides sulfoniques, suivant les procédés déjà décrits dans les exemples 2 et 3. La viscosité inhérente du copolyamide acide sulfoné est de 1,7 dl/g, mesurée à 20 30° C pour une concentration de 0,5 % dans le diméthylacétamide.

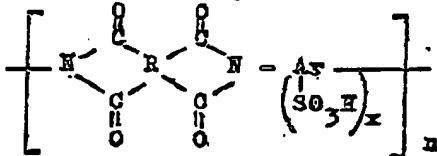
69 23249

18

2050251

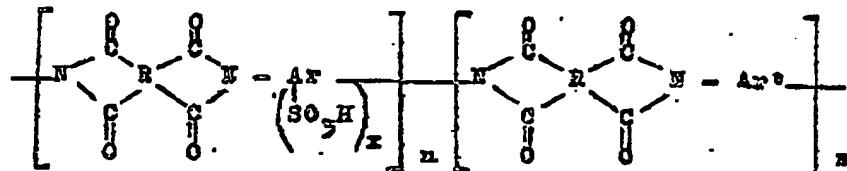
REVENDICATIONS

1) Les polymères de formule générale :



dans laquelle R est un radical organique tétravalent, Ar est un radical aromatique divalent porteur d'au moins un groupement sulfonylique, n un nombre entier positif et x un nombre compris entre 1 et 4.

2) Les copolymères de formule générale :



où R, Ar, n et x ont les mêmes significations que dans la revendication 1, et où Ar' est un radical organique divalent, aliphatique, alicyclique ou hétérocyclique, et m un nombre entier positif.

3) Les copolymères selon la revendication 2, caractérisés en ce que le radical Ar' est aliphatique.

4) Les polymères ou copolymères selon les revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que les radicaux Ar et Ar' sont aromatiques et que Ar et (ou) Ar' renferment plusieurs cycles accolés.

5) Les polymères ou copolymères selon les revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que le radical Ar et (ou) Ar' renfermant plusieurs cycles reliés entre eux par une liaison simple, des groupes alcoyles, alkenylylènes et haloalcoyles ou par au moins l'un des groupes :

- O - , - S - , - CO - , - NH - , - CH - , - SO - , -  $\text{SO}_2$  - , - OO- ,  
- OR' - , - COO - , - NH - CG - NH - ,  
où R' est de l'hydrogène ou un reste hydrocarboné.

69 23249

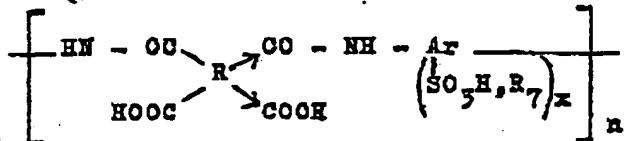
19

2050251

6) Les polymères et copolymères selon l'une des revendications de 1 à 5, caractérisés en ce que le radical R est un radical aliphatique saturé.

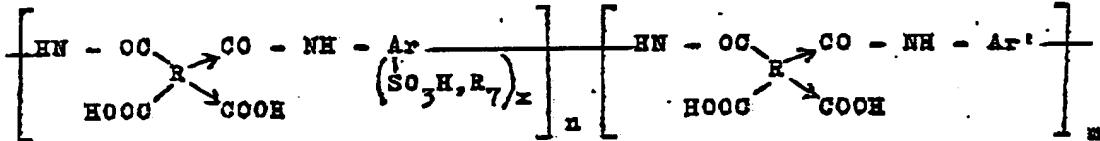
7) Les polymères et copolymères selon l'une des revendications de 1 à 5, caractérisés en ce que le radical R est un radical aromatique.

8) Les polymères, convertibles en polymères selon la revendication 1, caractérisés par la présence d'unités récurrentes de formule :



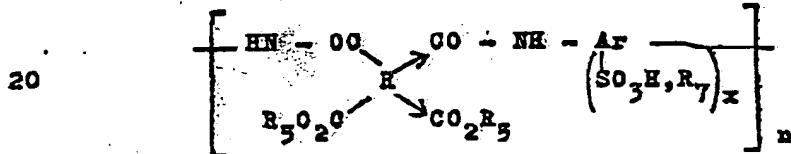
dans laquelle R, Ar, x et n sont définis comme dans la revendication 1, le radical R<sub>7</sub> étant nul ou représentant une amine tertiaire.

9) Les copolymères, convertibles en copolymères selon la revendication 2, caractérisés par la présence d'unités récurrentes de formule :



15 dans laquelle R, Ar, x et n sont définis comme dans la revendication 1, Ar' et m sont définis dans la revendication 2, et R<sub>7</sub> est défini comme dans la revendication 8.

10) Les polymères, convertibles en polymères selon la revendication 1, caractérisés par la présence d'unités récurrentes de formule :



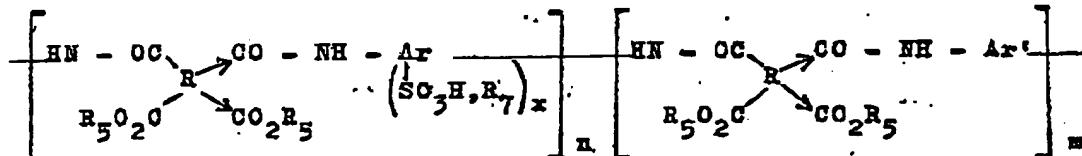
où R, Ar, x et n sont définis comme dans la revendication 1, R<sub>7</sub> est défini comme dans la revendication 8, et où les radicaux R<sub>5</sub>, qui peuvent être égaux ou différents, sont des radicaux monovalents d'hydrocarbures.

69 23249

20

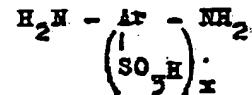
2050251

11) Les copolymères, convertibles en copolymères selon la revendication 2, caractérisés par la présence d'unités récurrentes de formule :



5 où R, Ar, x et n sont définis comme dans la revendication 1, Ar' et m comme dans la revendication 2, R<sub>7</sub> comme dans la revendication 8, et R<sub>5</sub> comme dans la revendication 10.

12) Un procédé de fabrication des polymères de la revendication 1, consistant à faire réagir au moins une diamine sulfonique de formule :



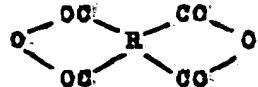
avec un composé tétracarboxylique, Ar' et x étant définis comme dans la revendication 1.

13) Un procédé de fabrication des copolymères de la revendication 2, consistant à faire réagir au moins une diamine sulfonique définie comme dans la revendication 12, et au moins une diamine biprimaire de formule :



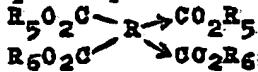
avec un composé tétracarboxylique, Ar' étant défini comme dans la revendication 2.

14) Un procédé selon les revendications 12 et 13, dans lequel le composé tétracarboxylique répond à la formule :



où R est défini comme dans la revendication 1.

25 15) Un procédé selon les revendications 12 et 13, dans lequel le composé tétracarboxylique répond à la formule :



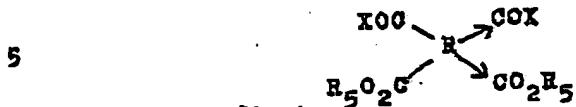
69 23249

21

2050251

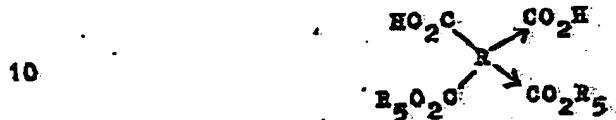
où  $R_5$  et  $R_5'$ , identiques ou différents, sont des radicaux monovalents d'hydrocarbures, R étant défini comme dans la revendication 1.

16) Un procédé selon les revendications 12 et 13, dans lequel le composé tétracarboxylique répond à la formule :



où R et  $R_5$  sont définis comme dans les revendications 1 et 15, et où X est un atome d'halogène.

17) Un procédé selon les revendications 12 et 13, dans lequel le composé tétracarboxylique répond à la formule :



où R et  $R_5$  sont définis comme dans les revendications 1 et 15.

18) L'utilisation des films des polymères et copolymères des revendications 1 et 2, obtenus suivant les revendications 12 à 17, comme membranes cationiques en électrodialyse.

19) L'utilisation en électrolectrodialyse des vernis des polymères et copolymères des revendications 1 et 2, obtenus suivant les revendications 12 à 17.